

可回收高性能双固化环氧树脂的制备及其电气性能

王浩欢 秦岭 王天兴 史玲娜 吴金锁 文森

Preparation and electrical properties of recyclable high performance dual-curing epoxy resin

WANG Haohuan, QIN Ling, WANG Tianxing, SHI Lingna, WU Jinsuo, WEN Sen

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240003.004>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

室温潜伏性中温固化环氧树脂体系的制备与性能

Preparation and properties of latent moderate-temperature curing epoxy resin system

复合材料学报. 2017, 34(10): 2150–2155 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20161219.001>

高刚度环氧树脂与高模碳纤维的界面相容和性能匹配

Interface compatibility and performance matching between high-rigidity epoxy resin and high-modulus carbon fiber

复合材料学报. 2019, 36(9): 2076–2085 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20181121.003>

酚化酶解木质素-环氧树脂/环氧树脂复合材料的合成及性能

Synthesis and properties of phenolic modified enzymatic hydrolysis lignin-epoxy resin/epoxy resin composites

复合材料学报. 2017, 34(12): 2681–2688 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170401.001>

Al₂O₃/环氧树脂-氰酸酯复合材料反应动力学及力学性能

Reaction kinetics and mechanical properties of Al₂O₃/epoxy-cyanate ester composites

复合材料学报. 2020, 37(4): 749–757 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190619.001>

聚酰亚胺表面处理玻璃纤维/环氧树脂复合材料力学性能

Mechanical properties of polyimide surface treated glass fiber/epoxy resin composites

复合材料学报. 2018, 35(7): 1850–1856 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20171128.004>

高强高模聚酰亚胺纤维/环氧树脂复合材料力学性能与破坏机制

Mechanical properties and failure mechanism of high strength and high modulus polyimide fiber/epoxy composites

复合材料学报. 2019, 36(9): 2101–2109 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190121.002>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

可回收高性能双固化环氧树脂的制备及其电气性能



分享本文

王浩欢^{*1}, 秦岭², 王天兴³, 史玲娜¹, 吴金锁¹, 文森¹

(1. 国家山区公路工程技术研究中心 招商局重庆交通科研设计院有限公司, 重庆 400067; 2. 重庆大巴山新材料有限公司, 重庆 401120; 3. 重庆高速工程顾问有限公司, 重庆 401120)

摘要: 环氧树脂为交通电气化进程提供了优异的绝缘、支撑和保护功能, 但传统环氧树脂难以回收, 这不符合绿色交通的可持续发展目标。现有的可回收环氧树脂综合性能较差, 限制了其在交通电气化进程中的应用, 亟需开发高性能可回收的环氧树脂。本文提出了光敏油基树脂和环氧树脂的光-热双固化方法, 利用酯交换机制, 在无催化剂的高温高压环境下实现了双固化环氧树脂的回收, 同时回收树脂仍保持出色的理化和电气性能。结果表明: 回收前双固化环氧树脂的综合性能良好; 回收树脂的粒径越小、热压压强越大, 回收后树脂的理化和电气性能越好, 在 220℃、10 MPa 的环境下热压 3 h 后回收树脂的综合性能较优, 弯曲和拉伸强度恢复率分别为 92.0% 和 93.7%, 工频下介电常数和介质损耗与回收前相差不大, 击穿强度恢复率达到 98.4%。该树脂在推进交通电气化的过程中具有一定潜力和应用前景。

关键词: 可回收; 高性能; 酯交换; 双固化环氧树脂; 力学性能; 电气性能

中图分类号: TB332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2024)08-4103-10

Preparation and electrical properties of recyclable high performance dual-curing epoxy resin

WANG Haohuan^{*1}, QIN Ling², WANG Tianxing³, SHI Lingna¹, WU Jinsuo¹, WEN Sen¹

(1. National Engineering and Research Center for Mountainous Highways, China Merchants Chongqing Communications Research & Design Institute CO., LTD., Chongqing 400067, China; 2. Chongqing Daba Mountains New Material CO., LTD., Chongqing 401120, China; 3. Chongqing Expressway Engineering Consultant CO., LTD., Chongqing 401120, China)

Abstract: Epoxy resins play a crucial role in providing insulation, support, and protection for the electrification process in transportation. However, the conventional methods of recycling epoxy resins are quite complex and do not align with the sustainability goals of green transportation. There is an urgent need to develop environmentally friendly and recyclable epoxy resins. To address the issues related to the physical, chemical, and electrical properties of recyclable epoxy resins, this paper introduces a novel photothermal dual-curing method that combines photosensitive oil-based resin with epoxy resin. This innovative approach leverages the transesterification mechanism to recover the dual-curing epoxy resin under high-temperature and high-pressure conditions without the need for a catalyst. Remarkably, the recovered resin retains excellent physical, chemical, and electrical properties. The study demonstrates that the initial properties of the dual-curing epoxy resin are promising. The quality of the

收稿日期: 2023-10-12; 修回日期: 2023-12-18; 录用日期: 2023-12-25; 网络首发时间: 2024-01-04 17:14:25

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240003.004>

基金项目: 重庆市交通科技项目 (2022-02); 重庆市技术创新与应用发展专项重点项目 (CSTB2022TIAD-KPX0116; CSTB2022TIAD-KPX0117); 交通运输行业重点科技项目 (2022-ZD3-023)

Transportation Technology Program of Chongqing Municipal (2022-02); Special Key Program of Technological Innovation and Application Development of Chongqing Municipal (CSTB2022TIAD-KPX0116; CSTB2022TIAD-KPX0117); Key Technology Program in Transportation Industry (2022-ZD3-023)

通信作者: 王浩欢, 博士, 工程师, 研究方向为交能融合方向 E-mail: 20134209@cqu.edu.cn

引用格式: 王浩欢, 秦岭, 王天兴, 等. 可回收高性能双固化环氧树脂的制备及其电气性能 [J]. 复合材料学报, 2024, 41(8): 4103-4112.

WANG Haohuan, QIN Ling, WANG Tianxing, et al. Preparation and electrical properties of recyclable high performance dual-curing epoxy resin[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2024, 41(8): 4103-4112(in Chinese).

recovered resin improves with smaller resin particle sizes and higher hot pressing pressures. After undergoing a hot pressing process at 220℃ and 10 MPa for 3 h, the recovered resin exhibits its best comprehensive properties, with recovery rates of 92.0% for bending strength and 93.7% for tensile strength. Furthermore, the dielectric constant and dielectric loss at power frequency remain largely unchanged compared to their values before recovery, with a remarkable breakdown strength recovery rate of 98.4%. This research highlights the significant potential and application prospects of dual-curing epoxy resin in advancing the electrification of transportation.

Keywords: recyclable; high performance; ester exchange; dual-curing epoxy resin; mechanical properties; electrical properties

交通建设电气化是一种绿色、环保的发展理念,对能源结构及经济转型有着重要的推动作用^[1-3]。环氧树脂具有优异的绝缘性、高强度及化学稳定性,可在交通电气化建设中广泛应用于电缆接头与终端^[4-5]、变压器^[6-7]、路面材料^[8-9]及防护涂层^[10-11]等方面。然而传统环氧树脂在固化交联后难以回收、有效降解和再生利用,造成了严重的资源浪费和环境污染^[12-14],因此,研究与开发可回收环氧树脂是十分必要的。

构建共价自适应网络为回收环氧树脂提供了技术方案^[15-19]。共价自适应网络内具有大量可逆动态共价键,在外界条件刺激下能够激发共价自适应网络内部的键交换反应,致使网络发生重组^[20-24]。

孙文杰等^[25]通过异氰酸酯和仲胺构筑受阻脲键,键入到环氧链段中,制备出了具有修复能力的氢化环氧树脂,力学性能修复率达到70%以上;Memon等^[26]以生物基香兰素和石油基对羟基苯甲醛为原料合成了两种含动态亚胺键的固化剂,固化的环氧树脂具有可再加工和可降解性,回收后的环氧树脂力学性能损失较小;Tian等^[27]以生物基甘油三酯为环氧单体、香兰素衍生亚胺化合物为固化剂合成了可回收的生物基环氧树脂,拉伸强度恢复率达到85%以上。然而,目前学者们研究的可回收环氧树脂机械强度普遍较差^[28-29],且对于其回收前后电气性能的研究较少^[25,30-32]。

本文采用了光敏油基树脂和环氧树脂的光-热双固化方法,通过酯交换原理,在无催化剂的高温高压环境下实现了双固化环氧树脂的高性能回收,研究了双固化环氧树脂的回收过程,分析了回收树脂颗粒粒径及热压压强对回收树脂力学性能和电气性能的影响。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

双酚 A 型环氧树脂 (DGEBA): 工业纯,南京强山新材料有限公司;甲基六氢苯酐 (MHHPA)、

2-乙基-4-甲基咪唑 (EMI-2,4): 工业纯,上海麦克林生化科技有限公司;环氧大豆油丙烯酸酯 (AESO): 工业纯,山东国化化学有限公司;二缩三丙二醇二丙烯酸酯 (TPGDA)、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯 (TMPTA)、环氧丙烯酸酯 (EA): 分析纯,山东嘉颖化工科技有限公司;光引发剂 819 (BAPO): 分析纯,上海光易化工有限公司。

1.2 实验过程

环氧树脂: 将 DGEBA、MHHPA 和 EMI-2,4 分别按质量分数为 53.5wt%、46.0wt% 和 0.5wt% 在温度 60℃ 下搅拌而成。

光敏油基树脂: 将 AESO、TPGDA、TMPTA、EA 和 BAPO 分别按质量分数为 37.5wt%、32.5wt%、25.0wt%、5.0wt% 和 1.0wt% 在避光条件下搅拌可得。

双固化环氧树脂: 在避光条件下,按照环氧树脂含量 50wt%、光敏油基树脂含量 50wt% 的比例称取原料,使用真空搅拌脱泡机 (TMV-700TT, 思迈达智能设备有限公司) 对原料进行充分搅拌,基于互穿聚合物原理,使用光固化三维打印机 (LD-002H, 创想三维公司) 对光敏树脂组分进行光固化;待三维打印结束后,将打印好的样品进行脱模处理,使用异丙醇清洗后,将样品放入真空干燥箱 (上海一恒, DZF-6030A),采用阶梯固化的方式对环氧树脂组分进行热固化,在 140℃、150℃ 和 160℃ 按顺序分别加热 1 h 后,再在 150℃ 和 140℃ 按顺序分别加热 1 h。

回收树脂: 使用 BJ-150 粉碎机 (拜杰) 对样品进行预处理,得到粒径较大的颗粒,随后使用 XL-30C 超微粉碎机 (杭州旭众) 对样品进行二次处理。使用 282 μm 和 125 μm 孔径的筛网,分别将粉碎后的回收颗粒分类为大粒径 (L) 和小粒径 (S)。回收树脂是在 220℃ 下以 5 MPa、10 MPa 和 15 MPa 的热压压强下热处理 3 h 制得。实验过程示意图如图 1 所示。

1.3 测试与表征

采用瑞士 Leica DMI8 显微镜观测了回收树脂

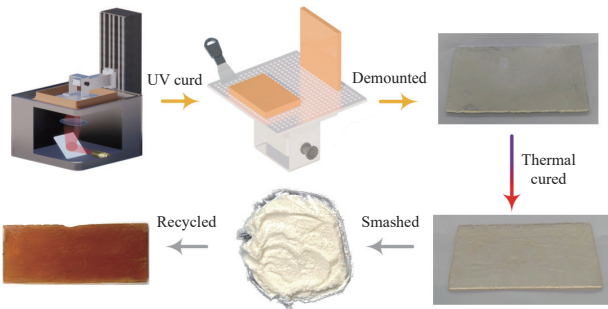


图1 双固化环氧树脂的制备与回收过程

Fig. 1 Preparation and recovery process of dual-curing epoxy resin

颗粒形貌，使用 SEM (Apreo 2C, 赛默飞公司) 观测了回收树脂的断面形貌；采用美国 Perkin Elmer 公司 PE Spectrum 400 型傅里叶变换红外光谱仪进行测试，KBr 压片，室温，在 400~4 000 cm^{-1} 范围内进行数据采集，扫描次数为 32 次；采用微机控制电子万能试验机 (菱悦精密仪器, 503B) 分别按照 GB/T 9341—2008^[33] 和 GB/T 1040.2—2006^[34] 对试样进行弯曲强度和拉伸强度测试；使用德国 Novocontrol 公司 Concept 80 宽频介电谱仪对双固化环氧树脂的介电性能进行测试，试样尺寸为 20 mm×20 mm×1 mm，测试频率范围为 10^{-1} ~ 10^6 Hz，测试前需将试样在 60℃ 的真空环境下干燥 24 h，以排

除试样吸收的水分对介电性能的影响；按照 GB/T 1408.1—2016^[35] 对试样进行工频交流击穿试验，采用 100 kV 的试验变压器，选用球-球电极在矿物油中进行工频交流击穿试验，以防止试验发生沿面闪络，重复测试 15 次，采用威布尔分布进行分析。

2 结果与讨论

L 粒径颗粒与 S 粒径颗粒的微观、宏观形貌及粒径分布如图 2 所示。比较 L 粒径和 S 粒径的微观形貌可得，粒径越小，颗粒越不均匀，形状越不规则。对两种粒径大小的回收颗粒进行了粒径分析，由粒径分布可知，S 回收颗粒的粒径均小于 350 μm ，约 65% 的 S 颗粒粒径在 90~210 μm 之间；L 回收颗粒的粒径小于 840 μm ，大约有 80% 的颗粒处于 200~500 μm 之间，可以得出，L 回收颗粒的粒径相比于 S 回收颗粒分布范围更加集中。

回收机制如图 3 所示，本质为酯键的动态交换反应，该反应涉及交联网络中的羟基和酯键。在高压下，粉末颗粒间的间隙逐渐缩小，高温使双固化环氧树脂内部的酯键、羟基呈现活跃态，

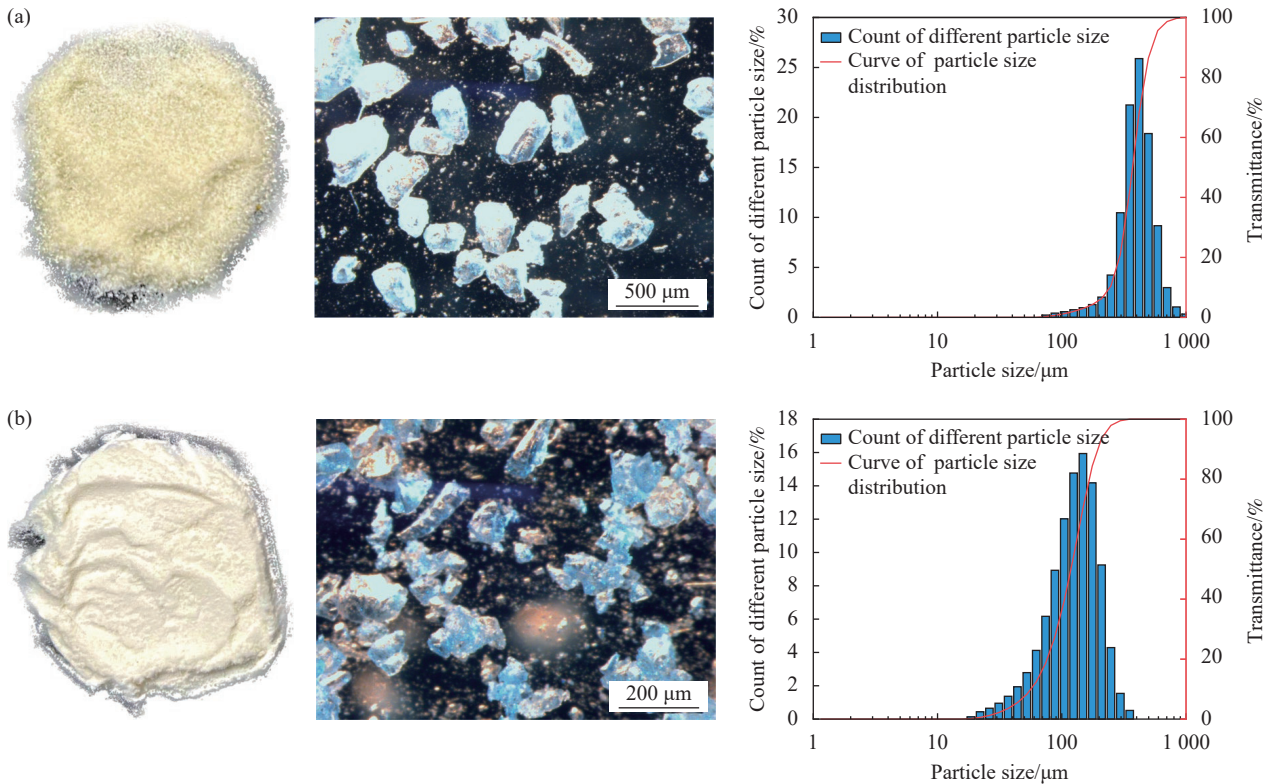


图2 大粒径 (L) 回收颗粒 (a) 和小粒径 (S) 回收颗粒 (b) 的宏观、微观形貌和粒径分布

Fig. 2 Macro, micro morphology and size distribution of the large (L) (a) and small (S) (b) particles

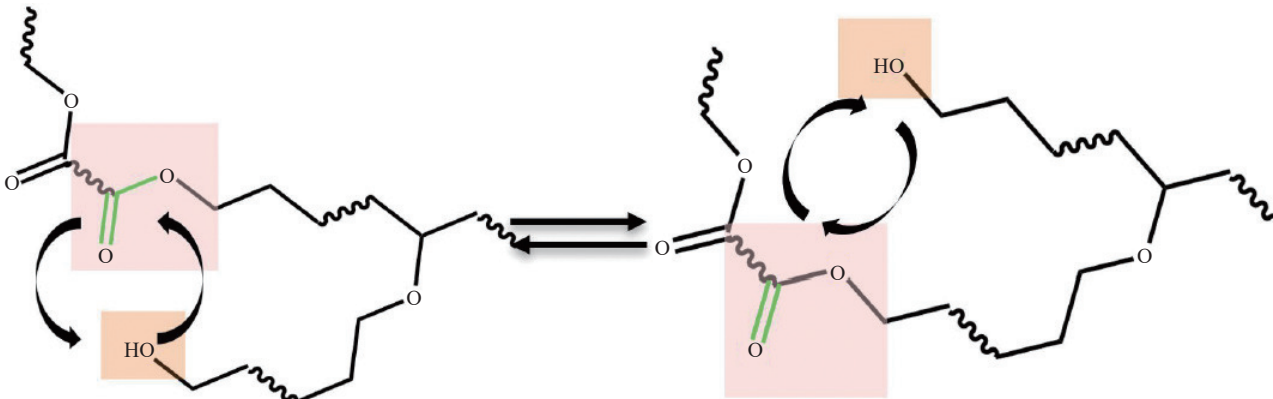


图3 双固化环氧树脂的回收机制

Fig. 3 Recovery mechanism of dual-curing epoxy resin

高分子链段热运动加剧，此时，羟基会对与其相近的酯键上羰基进行亲核攻击，旧酯键中醚键断裂、羟基脱氢与羰基碳形成新的醚键，最终形成新的羟基和酯键^[36-38]。三维交联网络中酯键不断断裂-重组，使接触界面的分子链相互“焊接”，形成了界面愈合的现象，体现出双固化环氧树脂可回收、再加工的“塑性”性能。

探究了热压压强为 15 MPa 时 L 粒径和 S 粒径树脂颗粒不同愈合阶段的界面微观形貌，如图 4 所示，初始态的 S 树脂颗粒间无明显接触且独立分布，随着温度、热压压强施加，颗粒发生形变，

使颗粒表面相互接触，这是由于颗粒间提供了动态交换位点，引起了网络重组，从而引发树脂颗粒间的界面愈合。在中间态时，颗粒间还存在着未愈合的界面，可观察到较多的空隙及缺陷，在最后阶段，颗粒间的空隙逐渐消失，界面键合较完整，界面的愈合程度逐渐升高。L 树脂颗粒从初始态到最后阶段颗粒间的空隙逐渐减少，但仍存在明显的树脂颗粒界面缺陷。

为探究双固化环氧树脂的固化过程，使用傅里叶变换红外光谱仪对试样进行测试，图 5(a) 为双固化环氧树脂不同固化阶段的傅里叶变换红外光谱。观察发现，经过光固化后，双固化环氧树脂在 1 635 cm⁻¹ 处的 C=C 特征吸收峰和 1 407 cm⁻¹ 处的乙烯基 (—C—H) 伸缩振动吸收峰消失，而位于 912 cm⁻¹ 处的环氧基 (C—O—C) 特征吸收峰依旧存在；在经过热固化后，双固化环氧树脂的 C—O—C 特征吸收峰消失，说明了双固化环氧树脂中光敏树脂的 C=C 仅参与了光固化反应，环氧树脂的 C—O—C 仅参与了热固化反应，光、热固化反应独立且充分发生。

探究了双固化环氧树脂回收前后交联网络结构变化，以 S 粒径树脂颗粒在 15 MPa 热压压强下回收为例，图 5(b) 为其回收前后的傅里叶变换红外光谱，观察发现，1 733 cm⁻¹ 处为酯键中羰基的伸缩振动吸收峰，羟基的伸缩振动吸收峰在 3 450 cm⁻¹ 处，回收前后特征峰值基本一致，表明经过热压之后双固化环氧树脂的交联网络化学结构没有发生明显变化。

树脂固化未完全会促进树脂颗粒的界面愈合，为排除这种影响，测试了双固化环氧树脂的热流随温度变化曲线，如图 5(c) 所示。观察发现，双

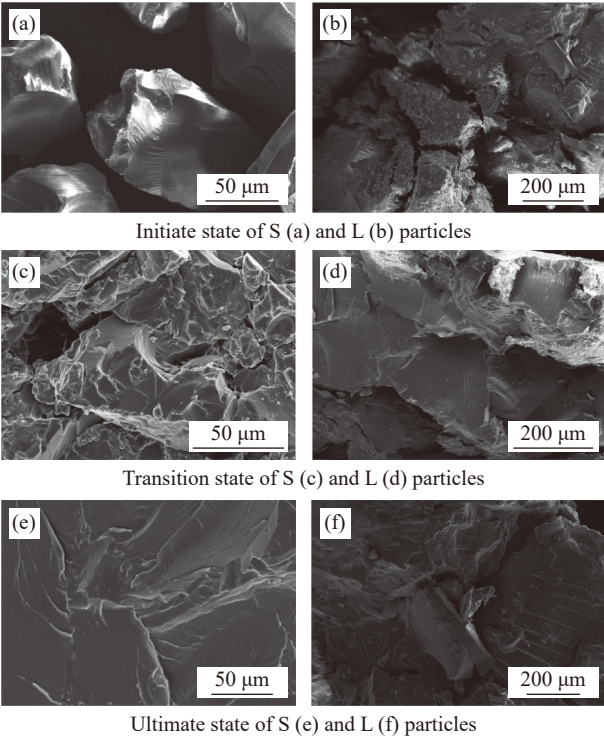


图4 双固化环氧树脂的热压回收过程

Fig. 4 Recovery process of dual-curing epoxy resin by hot pressing

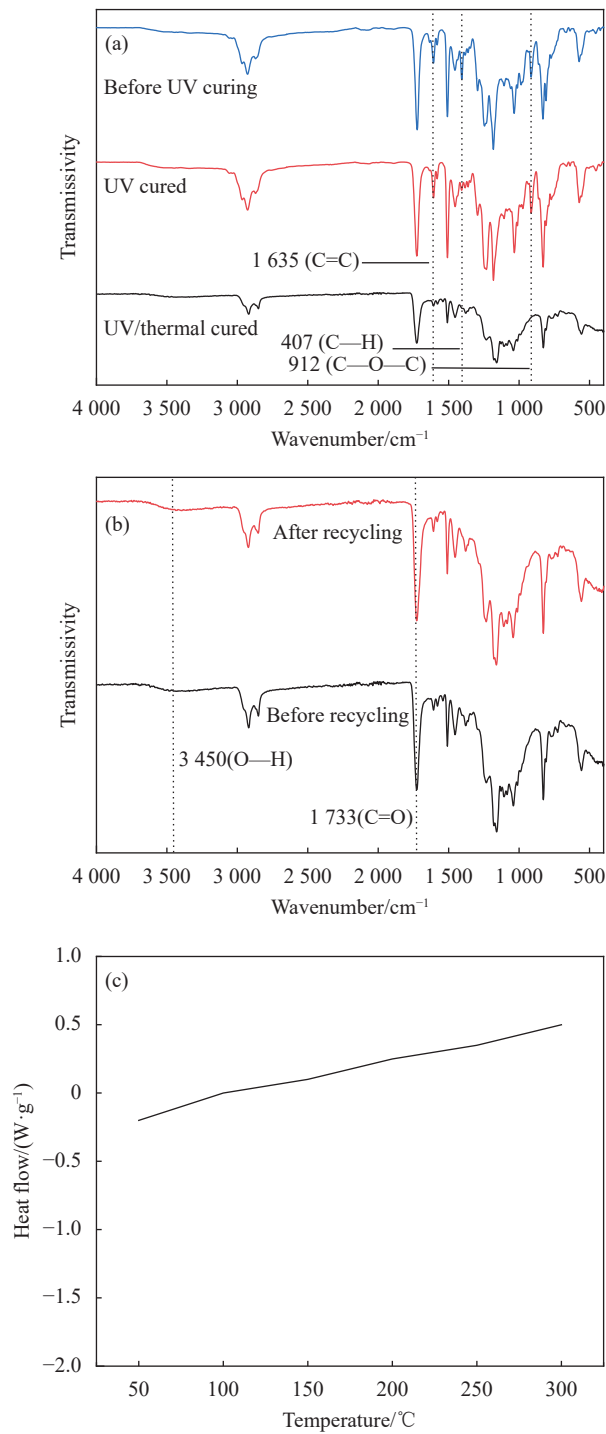


图5 双固化环氧树脂固化过程(a)与回收过程(b)的FTIR图谱及树脂回收后的DSC测试(c)

Fig. 5 FTIR spectra of dual-curing epoxy resin at different curing stages (a) and before and after recycling (b), DSC of the dual-curing epoxy resins after recycling (c)

固化环氧树脂在50~300℃温度下没有放热峰出现,表明双固化环氧树脂已经完全固化。

图6为两种回收树脂颗粒在不同热压压强下的弯曲强度和拉伸强度。由图可知,双固化环氧

树脂的弯曲强度为85 MPa,拉伸强度为51 MPa,其拉伸强度在上述文献[16-19, 22-24, 28-29]的比较中具有较强的优越性,相应数值比较如表1所示,一定程度上说明了双固化环氧树脂的力学性能良好。

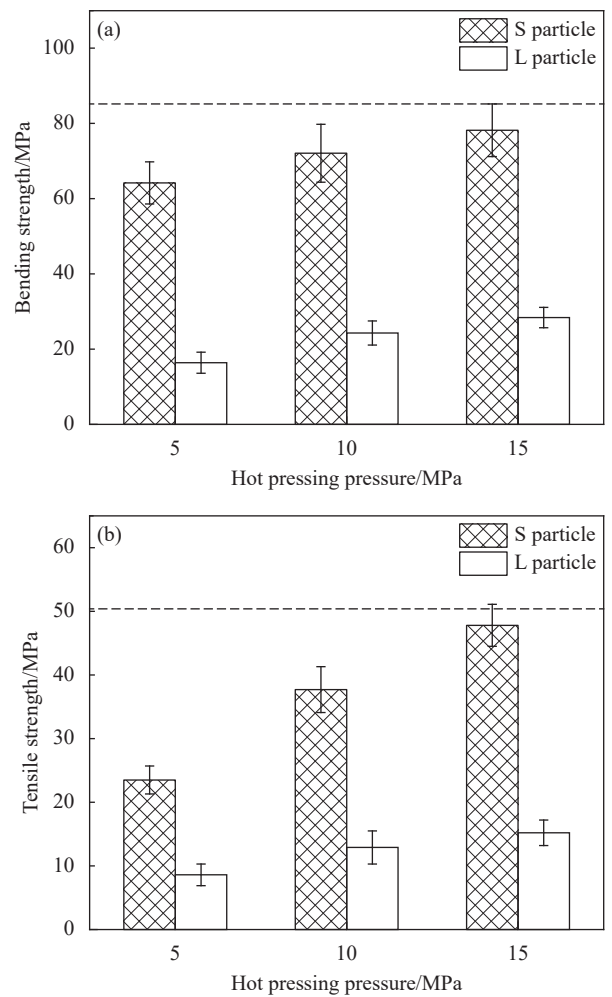


图6 双固化环氧树脂回收前后弯曲强度(a)和拉伸强度(b)

Fig. 6 Bending strength (a) and tensile strength (b) of the dual-curing epoxy resin before and after recycling

随着热压压强的逐渐增加,回收树脂的弯曲强度和拉伸强度逐渐增大,L树脂颗粒在15 MPa的热压压强下回收的弯曲强度和拉伸强度相比于5 MPa时分别提升了73.2%和76.7%,S树脂颗粒在15 MPa的热压压强下回收的弯曲强度和拉伸强度相比于5 MPa时分别提升了21.8%和76.7%,S树脂颗粒回收后的力学性能要远大于L树脂颗粒回收后的力学性能,在15 MPa的热压压强下,S树脂颗粒相比于L树脂颗粒的弯曲强度要高63.7%,拉伸强度要高68.2%;相比于回收前,在15 MPa

表 1 不同文献中的拉伸强度比较
Table 1 Comparison of the tensile strength among the different literature

Recyclable polymer	Catalyst	Tensile strength/ MPa	Ref.
EP	Yes	12.0	[16]
60	Yes	10.3	[17]
EC-30	Yes	9.9	[18]
2.5%Zn-PAM/ER	Yes	28.0	[19]
M-4	Yes	7.0	[22]
HBE-1/SA	No	47.0	[23]
P-VDNET	No	41.0	[24]
Dual dynamic vitrimer	Yes	1.6	[28]
EPTMP/APDS	Yes	2.0	[29]
15 MPa-S particle	No	51.0	This article

Notes: EP—Epoxy polymer; 60—60wt% monoepoxide content in prepolymer; EC-30—30wt% esilica-cross-linked composites; 2.5%Zn-PAM/ER—2.5wt%Zn(OAc)₂ content in poly(acrylonitrile-co-zinc methacrylate) epoxy polymer; M-4—4mol% catalyst-loading polymer; HBE-1/SA—Polymer cured by hyperbranched epoxy and succinic anhydride; P-VDNET—Schiff base cross-linked networks; EPTMP/APDS—Epoxy polymer cured by 4-aminophenyl disulfide.

的热压压强下 S 树脂颗粒在弯曲强度上恢复了 92.0%，在拉伸强度上恢复了 93.7%。

图 7 为 S 和 L 粒径回收树脂颗粒在相应热压压强下回收后的断面形貌。由图可知，S 粒径回收树脂颗粒在 5 MPa 的热压压强下断面形貌有较强的颗粒感，随着热压压强的升高，断面形貌的颗粒感下降，且逐渐变得较均匀，宏观上样品由不透明的米黄色变为了接近透明的棕红色，如图 7(a)~7(c) 所示；L 粒径回收颗粒在 15 MPa 下断面形貌仍然有明显的缺陷，样品在宏观上呈现出不均匀的形态，如图 7(d) 所示。

图 8 为双固化环氧树脂回收前后的介电常数随频率变化曲线，由图可知，双固化环氧树脂的介电常数较小，约为 5.2；无论是 L 粒径还是 S 粒径回收树脂相比于回收前介电常数均降低，这是由于回收树脂相比于回收前其基体内部可能存在孔隙，使空气得以进入基体，导致回收树脂介电常数下降。

在工频下，L 粒径回收树脂在 5 MPa 时介电常数约为 3.9，相比于回收前 (约 5.2) 下降了约 25.0%，在 15 MPa 时介电常数 (约 4.5) 下降了约 13.5%，S 粒

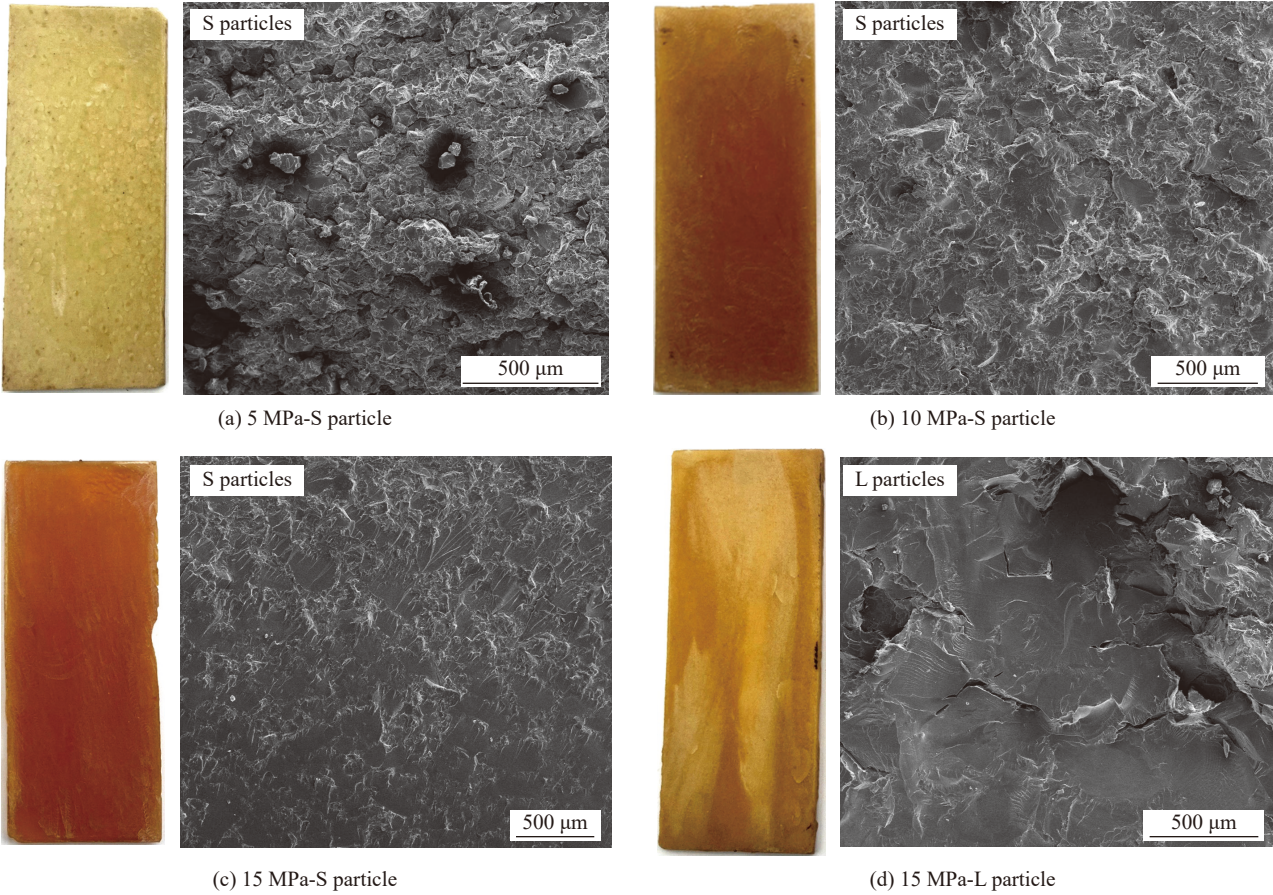


图 7 双固化环氧回收树脂断面形貌

Fig. 7 Sectional morphology of dual-curing epoxy recovery resin

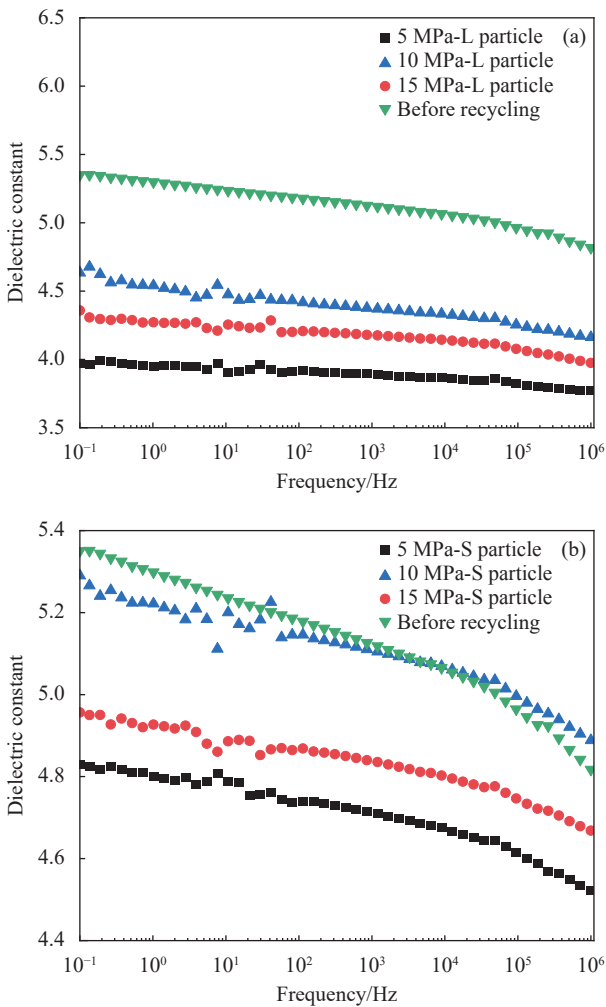


图 8 双固化环氧树脂回收前后的介电常数

Fig. 8 Dielectric constant of dual-curing epoxy resin before and after recycling

径回收树脂在 5 MPa 时的介电常数要高于 L 粒径回收树脂，约为 4.7，相比于回收前下降了约 9.6%，在 15 MPa 时介电常数 (约 5.1) 与回收前基本相当；随着热压压强的提升，回收树脂的介电常数会逐渐升高，原因是内部的孔隙在热压作用下逐渐被消除，在工频下，L 粒径回收树脂当热压压强从 5 MPa 提升至 15 MPa 时其介电常数提升了 15.4%，S 粒径回收树脂提升了 8.5%。

图 9 为回收树脂介电损耗随频率变化曲线，由图可得，双固化环氧树脂的介电损耗较小，约为 0.01；由图 9(a) 可知，低频下 L 粒径回收树脂的介电损耗极高，在热压压强为 5 MPa 时回收树脂介电损耗高于 0.4，原因是基体内部存在大量的缺陷。随着热压压强的升高，低频下介电损耗大幅度降低，在 15 MPa 下介电损耗为 0.075，相比于 5 MPa 时降低了近 81.7%，但仍然处于较高的水

平；在中频和高频段回收树脂的介电损耗与回收前的介电损耗差距随着频率升高而减小，但仍然高于回收前的介电损耗。

由图 9(b) 可知，S 粒径回收树脂的介电损耗基本在 0.03 以内，远低于 L 粒径回收树脂，低频下 5 MPa 时 S 粒径回收树脂的介电损耗约为 0.03，在 15 MPa 时介电损耗降低至 0.015，降幅约 50%，仅比回收前高 0.005；在中频和高频下基本与回收前的介电损耗相差不大。与近几年可回收树脂的相关研究报道 [25, 30-32] 进行对比后可得，本文所报道的可回收环氧树脂介电损耗最低，一定程度上说明了该树脂的介电性能良好，见表 2。

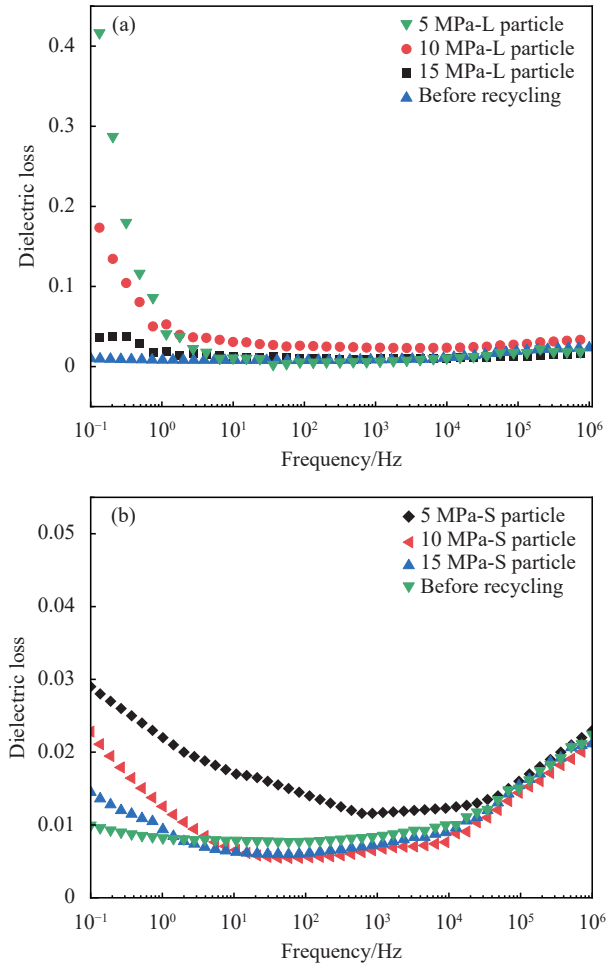


图 9 双固化环氧树脂回收前后的介电损耗

Fig. 9 Dielectric loss of dual-curing epoxy resin before and after recycling

图 10 为双固化环氧树脂回收前后的击穿强度，由图可知，回收前双固化环氧树脂的击穿强度较好，约为 30.57 kV·mm⁻¹，随着热压压强的升高，L 粒径回收树脂击穿强度的尺寸参数和形状参数

表 2 不同文献中介电损耗比较
Table 2 Comparison of the dielectric loss among the different literature

Recyclable polymer	Dielectric loss before recycling	Dielectric loss after recycling	Ref.
HEP-2-2	0.047	—	[25]
UV-E-S	0.125	0.9	[30]
PDMS-3	0.05	0.055	[31]
C6	0.02	—	[32]
15 MPa-S particle	0.01	0.015	This article

Notes: HEP-2-2—Molar ratio of hydrogenated bisphenol A epoxy and amine is 2 : 2; UV-E-S—Photo/thermal dual cured resin with disulfide bond; PDMS-3—Silicone with dynamic hindered urea bonds; C6—Six carbons between cross-link junctions.

略有提升，说明 L 粒径回收树脂的击穿强度和其

数值的稳定性均有小幅度提高，但远低于回收前树脂的击穿强度，这是由于内部孔隙的绝缘强度远低于树脂，放电优先从孔隙处发生，对树脂的击穿强度影响较大，在热压压强为 15 MPa 时 L 粒径回收树脂的击穿强度为 $22.29\text{ kV}\cdot\text{mm}^{-1}$ ，相比于回收前树脂的击穿强度恢复率达到 72.9%；S 粒径回收树脂击穿强度的尺寸参数和形状参数均有大幅度提升，也说明了 S 粒径回收树脂的击穿强度和其数值的稳定性均有大幅度提升，在 15 MPa 时 S 粒径回收树脂的击穿强度虽然在稳定性上与回收前有着不小的差距，但是尺寸参数 ($30.08\text{ kV}\cdot\text{mm}^{-1}$) 接近于回收前的树脂，恢复率达到 98.4%。

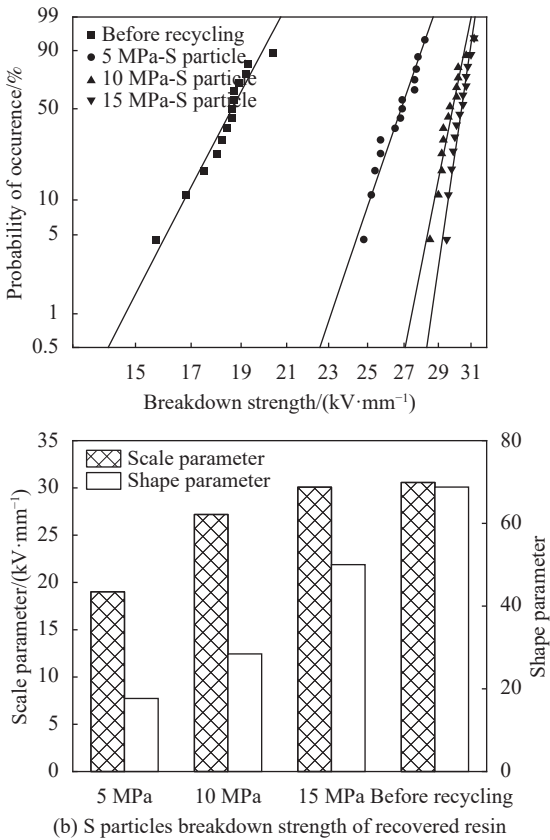
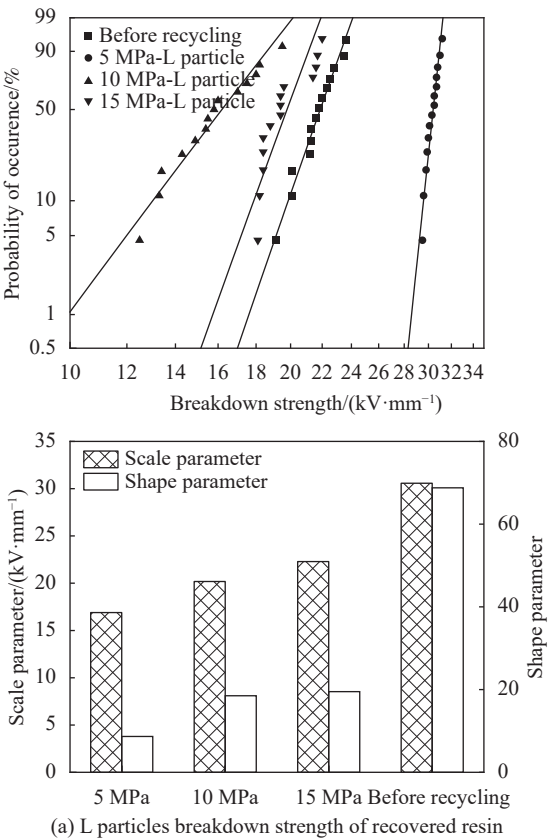


图 10 双固化环氧树脂回收前后的击穿强度
Fig. 10 Breakdown strength of dual-curing epoxy resin before and after recycling

3 结论

- (1) 双固化环氧树脂的光、热固化反应独立且充分；经过热压之后双固化环氧树脂的交联网络化学结构没有发生明显变化；双固化环氧树脂已经完全固化，不会影响愈合过程；
- (2) 较高的压力有利于缩小颗粒间距离，较小的树脂颗粒具有更大的比表面积，有利于颗粒间

- 界面充分接触，两者协同增强了树脂颗粒界面愈合，进而增强其回收性能；
- (3) 回收前双固化环氧树脂的力学性能良好；当热压压强为 15 MPa 时小粒径 (S) 树脂颗粒力学性能恢复效果较优，在弯曲强度上恢复了 92.0%，在拉伸强度上恢复了 93.7%；
- (4) 回收前双固化环氧树脂的介电性能良好；

当热压压强为 15 MPa 时 S 树脂颗粒介电性能较优, 工频下介电常数约为 5.1, 介电损耗约为 0.015, 与回收前相差不大;

(5) 回收前双固化环氧树脂的击穿强度良好; 当热压压强为 15 MPa 时 S 树脂颗粒击穿强度恢复效果较优, 恢复率达到 98.4%。

参考文献:

- [1] 刘美琦. 电气化交通辅助逆变电源用 LCC 逆变器及其控制研究 [D]. 长沙: 湖南大学, 2022.
LIU Meiqi. Research on LCC inverter and its control for electrified transportation auxiliary inverter [D]. Changsha: Hunan University, 2022(in Chinese).
- [2] 王洪革, 胡燕祝, 庄育锋, 等. 电气化交通路网的脆弱性分析 [J]. 清华大学学报 (自然科学版), 2023, 63(10): 1584-1597.
WANG Hongping, HU Yanzhu, ZHUANG Yufeng, et al. Analyzing the vulnerability of electrified transportation road networks [J]. Journal of Tsinghua University (Science & Technology), 2023, 63(10): 1584-1597(in Chinese).
- [3] 徐贺, 包贤哲, 王连杰, 等. 电气化交通中的微型燃机及其电能变换技术综述 [J]. 电气工程学报, 2022, 17(2): 2-18.
XU He, BAO Xianzhe, WANG Lianjie, et al. Overview of micro-gas turbines in electrified transportation and their electric energy conversion technology [J]. Journal of Electrical Engineering, 2022, 17(2): 2-18(in Chinese).
- [4] LI Q, DU B, KONG X. Effect of extremely cold weather and shrinkage stress on interfacial discharge between epoxy and silicone rubber in HV cable terminations [J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2023, 30(5): 2386-2393.
- [5] HUANG J, YE Z, ZHANG G, et al. Study on a 110 kV combined prefabricated joint fault caused by premature failure of grounding grid [J]. Engineering Failure Analysis, 2022, 141: 106701.
- [6] WU Z, LIN B, FAN J, et al. Effect of dielectric relaxation of epoxy resin on dielectric loss of medium-frequency transformer [J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2022, 29(5): 1651-1658.
- [7] FANG Z, YANG X, ZENG H, et al. Research on the performance of green and environmentally friendly epoxy resin impregnated paper 110 kV current transformer [J]. AIP Advances, 2023, 13(8): 085120.
- [8] QIAN Z, LIU Y, LIU C, et al. Design and skid resistance evaluation of skeleton-dense epoxy asphalt mixture for steel bridge deck pavement [J]. Construction and Building Materials, 2016, 114: 851-863.
- [9] ALAMRI M, LU Q. Investigation on the inclusion of reclaimed diluted epoxy asphalt pavement materials into hot mix asphalt [J]. Construction and Building Materials, 2022, 361: 129710.
- [10] KONDRATENKO Y A, GOLUBEVA N K, KOCHINA T A, et al. Field tests of protective epoxy coatings in a humid tropical climate [J]. Glass Physics and Chemistry, 2023, 49(1): 69-74.
- [11] KONDRATENKO Y A, GOLUBEVA N K, IVANOVA A G, et al. Improvement of the physicommechanical and corrosion-protective properties of coatings based on a cycloaliphatic epoxy matrix [J]. Russian Journal of Applied Chemistry, 2021, 94(11): 1489-1498.
- [12] TÜREL T, TOMOVIĆ Ž. Chemically recyclable and upcycable epoxy resins derived from vanillin [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2023, 11(22): 8308-8316.
- [13] RASHID M A, ZHU S, ZHANG L, et al. High-performance and fully recyclable epoxy resins cured by imine-containing hardeners derived from vanillin and syringaldehyde [J]. European Polymer Journal, 2023, 187: 111878.
- [14] JIANG Y, WANG S, DONG W, et al. High-strength, degradable and recyclable epoxy resin based on imine bonds for its carbon-fiber-reinforced composites [J]. Materials, 2023, 16(4): 1604.
- [15] LI H, LI S, LI Q, et al. Universal, mechanically robust and self-healing superhydrophobic coatings enabled by covalent adaptable networks of disulfide bonds [J]. Progress in Organic Coatings, 2023, 175: 107362.
- [16] YANG Z, WANG Q, WANG T. Dual-triggered and thermally reconfigurable shape memory graphene-vitrimer composites [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(33): 21691-21699.
- [17] ZHAO S, ABU-OMAR M M. Catechol-mediated glycidylation toward epoxy vitrimers/polymers with tunable properties [J]. Macromolecules, 2019, 52(10): 3646-3654.
- [18] LIU Y, TANG Z, CHEN Y, et al. Engineering of β -hydroxyl esters into elastomer-nanoparticle interface toward malleable, robust, and reprocessable vitrimer composites [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(3): 2992-3001.
- [19] NIU X, WANG F, LI X, et al. Using Zn^{2+} ionomer to catalyze transesterification reaction in epoxy vitrimer [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2019, 58(14): 5698-5706.
- [20] JIANG Y, RAN Z, WU Y, et al. Reversible fluorescent adhesives based on covalent adaptable networks with dynamic AIE crosslinking: In situ visualization of adhesion capability [J]. Chemical Communications, 2023, 59(83): 12423-12426.

- [21] SUN J, LIANG M, YIN L, et al. Interfacial compatibility of core-shell cellulose nanocrystals for improving dynamic covalent adaptable networks' fracture resistance in nano-hybrid vitrimer composites[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, 15(33): 39786-39796.
- [22] SNYDER R L, FORTMAN D J, DE HOE G X, et al. Reprocessable acid-degradable polycarbonate vitrimers[J]. *Macromolecules*, 2018, 51(2): 389-397.
- [23] HAN J, LIU T, HAO C, et al. A catalyst-free epoxy vitrimer system based on multifunctional hyperbranched polymer[J]. *Macromolecules*, 2018, 51(17): 6789-6799.
- [24] JIANG L, TIAN Y, CHENG J, et al. A biomass-based Schiff base vitrimer with both excellent performance and multiple degradability[J]. *Polymer Chemistry*, 2021, 12(45): 6527-6537.
- [25] 孙文杰, 张磊, 李天宇, 等. 基于动态受阻脲键氢化环氧树脂的介电性能与可修复性能[J]. *高电压技术*, 2022, 48(7): 2668-2676.
- SUN Wenjie, ZHANG Lei, LI Tianyu, et al. Dielectric and repairable properties of hydrogenated epoxy resin based on dynamic hindered urea bonds[J]. *High Voltage Engineering*, 2022, 48(7): 2668-2676(in Chinese).
- [26] MEMON H, LIU H, RASHID M A, et al. Vanillin-based epoxy vitrimer with high performance and closed-loop recyclability[J]. *Macromolecules*, 2020, 53(2): 621-630.
- [27] TIAN P X, LI Y D, WENG Y, et al. Reprocessable, chemically recyclable, and flame-retardant biobased epoxy vitrimers[J]. *European Polymer Journal*, 2023, 193: 112078.
- [28] CHEN M, ZHOU L, WU Y, et al. Rapid stress relaxation and moderate temperature of malleability enabled by the synergy of disulfide metathesis and carboxylate transesterification in epoxy vitrimers[J]. *ACS Macro Letters*, 2019, 8(3): 255-260.
- [29] LI W, XIAO L, WANG Y, et al. Thermal-induced self-healing bio-based vitrimers: Shape memory, recyclability, degradation, and intrinsic flame retardancy[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2022, 202: 110039.
- [30] 张樱凡, 黄正勇, 王浩欢, 等. 可回收和高性能 3D 打印树脂的制备方法[J]. *高电压技术*, 2023, 49(3): 962-970.
- ZHANG Yingfan, HUANG Zhengyong, WANG Haohuan, et al. Preparation of recyclable and high-performance 3D printing resins[J]. *High Voltage Engineering*, 2023, 49(3): 962-970(in Chinese).
- [31] SUN W, LUO J, ZHANG L, et al. Insulating silicones based on dynamic hindered urea bonds with high dielectric healability and recyclability[J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2021, 3(11): 5622-5631.
- [32] SOMAN B, SCHWEIZER K, EVANS C, et al. Fragile glass formation and non-arrhenius upturns in ethylene vitrimers revealed by dielectric spectroscopy[J]. *Macromolecules*, 2023, 56(1): 166-177.
- [33] 中国国家标准化管理委员会. 塑料 弯曲性能的测定: GB/T 9341—2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- Standardization Administration of the People's Republic of China. Plastics—Determination of flexural properties: GB/T 9341—2008[S]. Beijing: China Standards Press, 2008(in Chinese).
- [34] 中国国家标准化管理委员会. 塑料 拉伸性能的测定 第 2 部分: 模塑和挤塑塑料的试验条件: GB/T 1040.2—2006[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.
- Standardization Administration of the People's Republic of China. Plastics—Determination of tensile properties—Part 2: Test conditions for moulding and extrusion plastics: GB/T 1040.2—2006[S]. Beijing: China Standards Press, 2006(in Chinese).
- [35] 中国国家标准化管理委员会. 绝缘材料 电气强度试验方法 第 1 部分: 工频下试验: GB/T 1408.1—2016[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.
- Standardization Administration of the People's Republic of China. Insulating materials—Test methods for electric strength—Part 1: Test at power frequencies: GB/T 1408.1—2016[S]. Beijing: China Standards Press, 2006(in Chinese).
- [36] CHEN Z. Recyclable thermosetting polymers for digital light processing 3D printing[J]. *Materials and Design*, 2021, 197: 109189.
- [37] ZHANG B, KOWSARI K, SERJOU EI A, et al. Reprocessable thermosets for sustainable three-dimensional printing[J]. *Nature Communications*, 2018, 9(1): 1831.
- [38] MONTARNAL D, CAPELOT M, TOURNILHAC F, et al. Silica-like malleable materials from permanent organic networks[J]. *Science*, 2011, 334(6058): 965-968.